

О.С. Заїченко, О.М. Шевчук, Н.Є. Мітіна, К.А. Раєвська
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

ГІДРОЗОЛІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ НАНОЧАСТИНОК МІДІ З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОЮ ОЛІГОПЕРОКСИДНОЮ ОБОЛОНКОЮ

© Заїченко О.С., Шевчук О.М., Мітіна Н.Є., Раєвська К.А., 2008

Методом гомогенної нуклеації з розчинів солей у присутності гетерофункціональних поверхнево-активних олігопероксидів було одержано стабільні гідрозолі наночастинок міді з функціоналізованою оболонкою. Досліджено залежність колоїдно-хімічних властивостей одержаних гідрозолів від параметрів процесу відновлення. Показано, що запропонований метод дає змогу широких межах регулювати розмір наночастинок та функціональність їхньої поверхні.

The stable hydrosols of copper nanoparticles with functionalized shell have been obtained via the method of chemical reduction from salt solutions in the presence of heterofunctional surface-active oligoperoxides. The dependence of colloidal-chemical properties of obtained hydrosols on the process parameters have been studied. It was shown that the method proposed allows to control particle size and surface functionality.

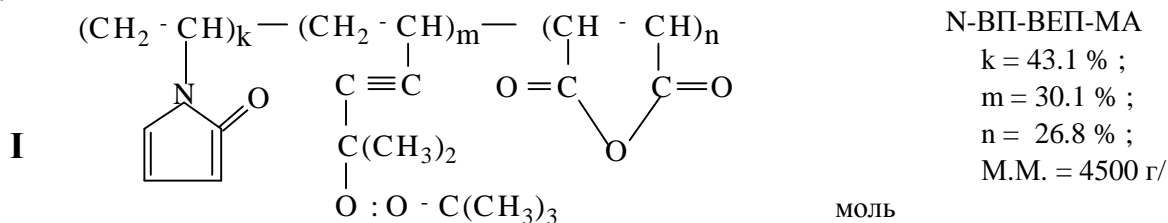
Постановка проблеми: Розроблення технологій отримання сучасних нанокомпозитів із заданими колоїдно-хімічними, реологічними та спеціальними функціональними властивостями для потреб каталізу, мікроелектроніки, біохімії та медицини вимагає цілеспрямованого створення полімерних або неорганічних колоїдів та наночастинок з регульованими розміром та розподілом за розмірами, зарядом, структурою ядра і оболонки, специфічною зв'язуючою здатністю, оптичними, люмінесцентними, магнітними властивостями та біосумісністю та дослідження взаємозв'язку між розміром, природою та функціональністю наночастинок та наносистем з одного боку та комплексом їх колоїдно-хімічних, реологічних, фізичних, хімічних та функціональних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Перспективними є методи, що полягають в обмеженні росту частинок при їх синтезі [1] через простоту з технічного і технологічного поглядів. Ці методи ґрунтуються на сповільненні чи припиненні росту кластерів завдяки покриттю їх поверхні адсорбованими молекулами сурфактантів. З іншого боку, при синтезі частинок в розчині сурфактанта міцели ПАР слугують “екзошаблонами” чи мікрореакторами, в яких і відбувається формування і ріст частинок [2, 3]. Оскільки міцели певного сурфактанта в певних умовах мають однакові розміри, то, очевидно, це сприятиме підвищенню унімодалності сформованих за їх участю частинок, а це є однією з основних вимог до колоїдних матеріалів спеціального призначення. Водночас, змінюючи природу поверхнево-активної речовини, можна цілеспрямовано регулювати функціональність поверхні одержаних наночастинок залежно від кінцевої мети.

Нами розроблено метод одержання металічних, металоксидних колоїдів та їх гідрозолів, що полягає у гомогенній нуклеації частинок металевих з розчинів відповідних солей в присутності гетерофункціональних поверхнево активних олігопероксидів (ГФП) [4, 5]. Здатність ГФП формувати в розчині міцелоподібні структури дає змогу обмежувати ріст кластерів, що утворюються, та контролювати їх розмір [6]. Водночас, присутність ГФП у розчині в момент формування нової фази забезпечує підвищені значення адсорбції, тобто функціоналізації поверхні. Завдяки наявності у складі ГФП пероксидних фрагментів можна проводити полімеризацію, ініційовану з поверхні колоїдних частинок, що призводить до створення прищепленого полімерного шару на їх поверхні.

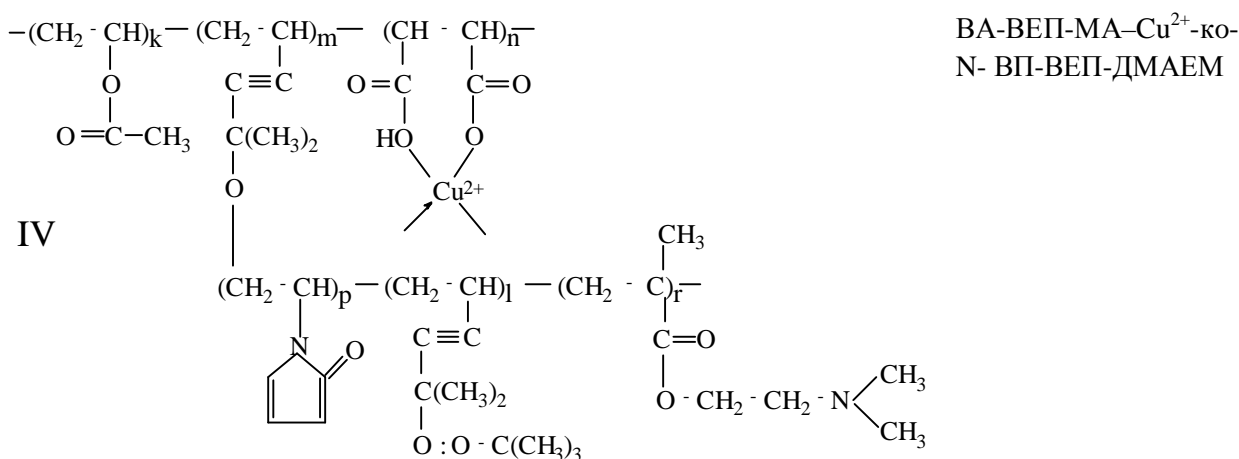
Мега. Досліджуються процеси одержання гідрозолів наночастинок міді методом гомогенної нуклеації з розчину CuSO_4 в присутності гетерофункціональних поверхнево-активних олігопероксидів та впливу параметрів процесу на колоїдно-хімічні властивості наночастинок.

При синтезі гідрозолів наночастинок міді були використані катіоактивні та поліамфолітні лінійні гетерофункціональні олігоперокси на основі N-вінілпірролідону (N-ВП), пероксидного мономеру 5-третбутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП), малеїнового ангідриду (МА) такої будови:



Синтез цих кополімерів проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті при 333 К у присутності азобісізобутиронітрилу (AIBN) як ініціатора [7]. Кополімери очищували переосадженням у гексані і сушили у вакуумі до постійної ваги.

Також були використані розгалужені ГФП такої структури:



одержані радикальною кополімеризацією N-ВП, ВЕП, диметиламіноетилметакрилату ДМАЕМ, ініційованою пероксидними ланками металвмісного олігопероксидного комплексу ВА-ВЕП-МА- Cu^{2+} [8].

Гідрозолі міді отримували хімічним відновленням водного розчину солі CuSO_4 у присутності пероксидвмісних кополімерів. Як відновник було використано гідразин-гідрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) та борогідрид натрію (NaBH_4) як комплексоутворювач – цитрат калію тризаміщений одноводний ($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (ЦК).

Процес проводився при наступних мольних співвідношеннях компонентів (CuSO_4 : ЦК : NaBH_4 – 1.0 : 1.0 : 1.0÷2.0 у випадку NaBH_4 , та 1.0 : 1.0 : 15 у випадку гідразину). Як лужний агент використовувався 10 % розчин KOH або NH_4OH .

Синтез проводили у тригорлому реакторі, оснащеному лопастною мішалкою. Температура синтезу 303 К, – підтримувалась з точністю ± 0.1 К з допомогою водного термостата. Порядок заправки реагентів – розчин CuSO_4 , розчин ЦК, лужний розчин ГФП. Після цього протягом 40 хв прикапувався розчин відновника. Час відновлення – 2 год.

Середньочисловий (D_N) та середньомасовий (D_W) розмір частинок металополімеру визначали за мікрофотографіями, зробленими на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-200A фірми “JEOL” при прискорювальній напрузі 200 кВ.

УФ-спектри гідрозолів наночастинок металів знімалися на спектрофотометрі Specord-M40 у плоско-паралельній кюветі ($d = 10$ мм). Кювета порівняння заповнювалась водно-аміачним розчином ГФП.

Рентгено-структурний аналіз зразків отриманих металічних колоїдів проводився за допомогою дифрактометра DRON-30 (CoK_α – випромінювання). Розмір кристалітів визначали за допомогою рівняння Шерера по ширині дифракційного максимуму:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \text{ де}$$

k – константа приладу ($k=1$), λ – довжина хвилі опромінення ($\lambda=1,7902$ А), β – фізична ширина дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

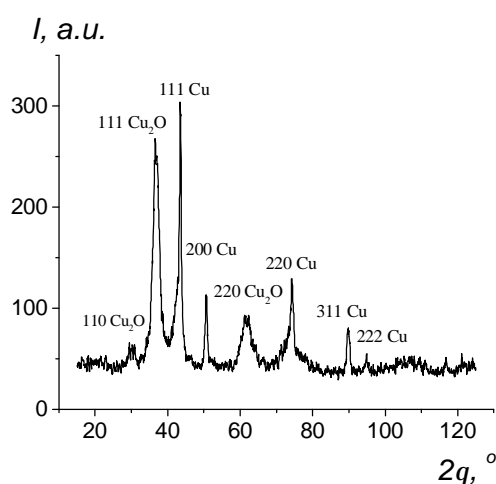
Як свідчать одержані дані, при використанні NaBH_4 як відновника та KOH як лужного агенту було одержано частинки розміром 4-15нм (Табл. 1). Однак в цьому випадку вміст Cu_2O становить 12–100 % (табл. 1, рис. 1, а), що, очевидно, пов'язано з великим значенням площі активної поверхні наночастинок при такому розмірі і, як наслідок, недостатністю кількості ГФП для ефективного захисту від окислення.

Таблиця 1

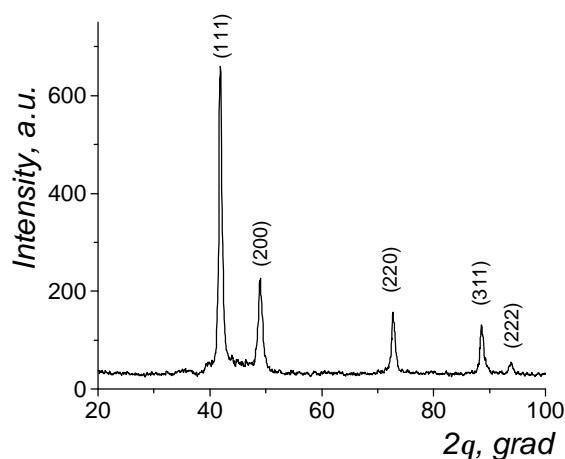
Умови синтезу та деякі характеристики колоїдів міді (ГФП – N-ВП-ВЕР-МА, відновник – NaBH_4 , лужний агент – KOH , температура синтезу – 303К)

	C_{Cu} , моль/л	C_{NaBH_4} , моль/л	$C_{\text{ГФП}}$, % в розч./% на Cu^{2+}	pH	% Cu_2O	$D_{\text{част.}}$, нм (Cu/ Cu_2O)
1	0,02	0,02	0,013/10	10,7	100	-
2	0,02	0,02	0,065/50	11,0	72	4,2/4,6
3	0,02	0,02	0,13/100	10,3	73	4/4,7
4	0,02	0,04	0,13/100	10,5	60,4	14,9/6,8

Видно, що навіть збільшення кількості відновника удвічі не приводить до різкого зменшення вмісту Cu_2O в одержаному колоїді. При цьому збільшується розмір частинок міді, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням швидкості відновлення.



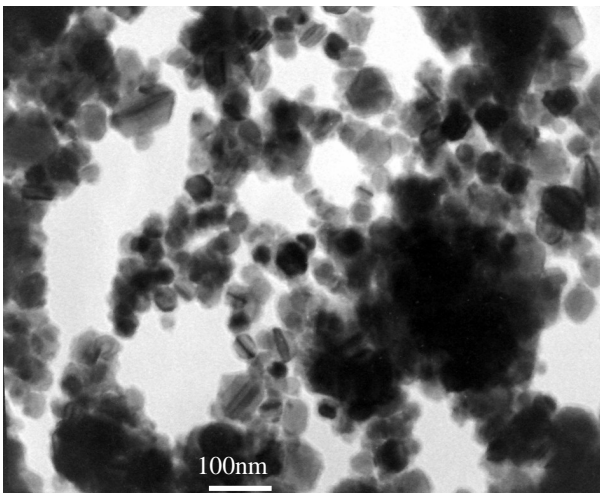
а



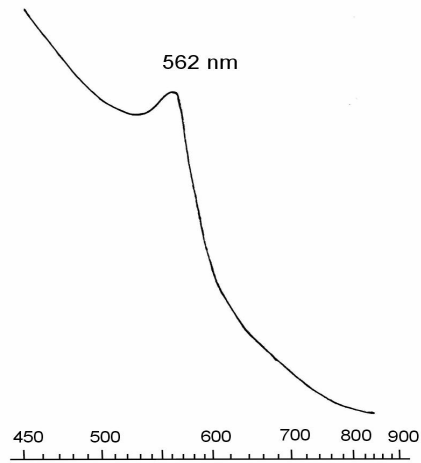
б

Рис. 1. Дифрактограми наночастинок міді. 100 % ГФП – N-ВП-ВЕР-МА, $C_{\text{NaBH}_4}=0.02$ моль/л (а), (відновник – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, лужний агент – NH_4OH , 200 % ГФП N-ВП-ВЕР-МА на Cu^{2+})

Водночас в присутності гідразин-гідрату як відновника та аміаку як лужного агенту отримуються наночастинок міді розміром 30-150нм, які практично не містять оксидів (табл. 2, рис. 1–2).



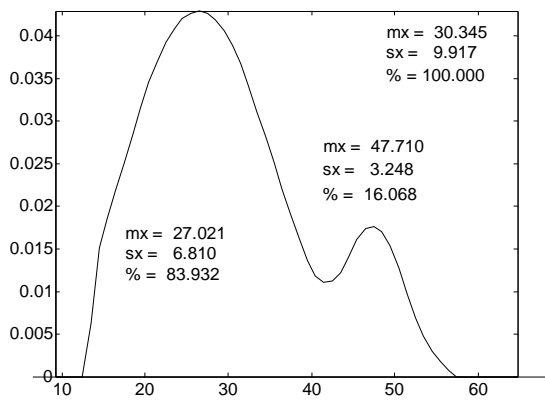
а



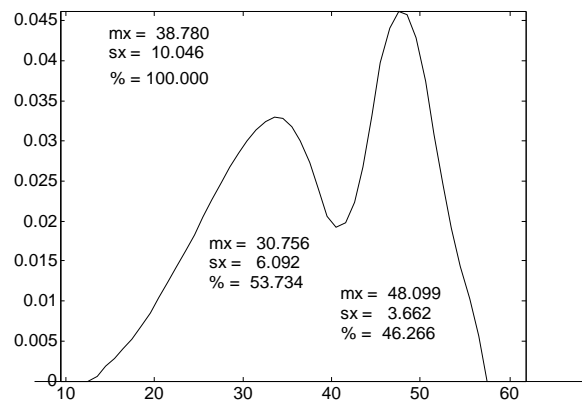
б

Рис. 2. ТЕМ-мікрофотографія (а), УФ-спектр (б) гідрозолу наночастинок міді (відновник – $N_2H_4 \cdot H_2O$, лужний агент – NH_4OH , 200 % ГФП N-ВП-ВЕР-МА на Cu^{2+})

Як видно, зі збільшенням концентрації ГФП середній розмір частинок гідрозолу зменшується від 85 до 30 нм (табл. 2). Це пояснюється, очевидно, збільшенням кількості центрів зародкоутворення, якими є зони мікрогетерогенності в розчині, в основному, міцелоподібні структури, сформовані ГФП. Причому криві як середньочисельного, так і середньомасового розподілу за розміром мають бімодальний характер рис. 3).



а



б

Рис. 3. Середньочисельний та середньомасовий розподіл за розміром частинок гідрозолу міді, одержаного в присутності 200 % ГФП N-ВП-ВЕР-МА: m_x – діаметр частинок, нм; s_x – середньо-квадратичне відхилення, нм; % – вміст моди, %

Це вказує на існування двох основних зон, в яких відбувається нуклеація частинок – скоріш за все, міцелоподібні структури, утворювані ГФП, та об'єм розчину. Причому, основна кількість частинок (~80 %) належать до моди з меншим розміром, що свідчить про їх формування в структурах ГФП, які обмежують ріст новоутворених наночастинок.

Водночас, видно, що ріст концентрації ГФП в системі приводить до зменшення кількості оксидів в одержаних наночастинках міді і при вмісті ГФП 200 % відносно Cu^{2+} оксид міді в одержаних частинках відсутній. Очевидно, цієї кількості ГФП достатньо для ефективного захисту наночастинок від окислення навіть при зменшенні їх розміру.

Умови синтезу та деякі характеристики гідрозолів наночастинок міді, одержаних в присутності ГФП (відновник – $N_2H_4 \cdot H_2O$, лужний агент – NH_4OH , температура синтезу – 313 К)

Природа ГФП	$C_{ГФП}$, % в розч/% на Cu^{2+}	$C_{Cu^{2+}}$, моль/л	pH	% Cu_2O	Дчаст, нм
N-ВП-ВЕР-МА	0,065/50	0.06	9,8	5,8	85
“_”	0,13/100	0.06	9,7	2,5	54
“_”	0,26/200	0.06	9,8	0	30
ВА-ВЕР-МА- Cu^{2+} -ко- N- ВП-ВЕР-ДМАЕМ (4:3:3)	0,13/100	0.02	10,8	0	28
ВА-ВЕР-МА- Cu^{2+} -ко- N- ВП-ВЕР-ДМАЕМ (5:2:3)	0,13/100	“_”	10,1	0	62

Гребенеподібні олігопероксиди структури ВА-ВЕР-МА- Cu^{2+} -ко-N- ВП-ВЕР-ДМАЕМ ефективніше захищають наночастинок міді від окислення. Видно (табл. 2), що оксид міді відсутній в продукті при концентрації гребенеподібних ГФП вдвічі нижчій, ніж у випадку лінійних олігопероксидів. Очевидно, розгалужена будова цих ГФП забезпечує щільніше упакування макромолекул на поверхні наночастинок. З іншого боку, як свідчать одержані дані, змінюючи структуру гребенеподібних ГФП, можна регулювати розмір частинок гідрозолу у досить широких межах.

Висновки. Методом гомогенної нуклеації в присутності гетерофункціональних поверхнево-активних олігопероксидів було одержано стабільні гідрозолі наночастинок міді, причому дані рентгеноструктурного аналізу свідчать, що розроблений метод дає змогу отримувати наночастинок металу, які практично не містять домішок. У результаті досліджень процесів одержання металополімерних колоїдів встановлено, що введення ГФП до реакційної суміші, в якій відбувається нуклеація частинок металу, дає змогу регулювати розмір та розподіл за розміром частинок утворюваного металополімеру в широких межах, причому ГФП відіграє роль певного “екзошаблону”, обмежуючи ріст цих частинок. Водночас розроблений метод дає змогу забезпечити цілеспрямовану функціоналізацію поверхні наночастинок як в результаті адсорбції на ній ГФП з заданими функціональними групами, так і за рахунок полімеризації функціональних мономерів, ініційованої іммобілізованими пероксидними групами ГФП.

1. Antonietti M., Grohn F., Hartmann J. Nonclassical shapes of noble-metal colloids by synthesis in microgel nanoreactors // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* – 1997. – 36. – P. 2080–2083. 2. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. – К.: Наук. думка, 1971. – 348 с. 3. Antonietti M., Ferster S., Hartmann J. Novel amphiphilic block copolymers by polymer reaction and their use for solubilization of metal salts and metal colloids // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29. – P. 3800–3806. 4. Пат. № 20068А України, МКВ В 22 F 9/16, 9/24. Колоїдні металополімери та спосіб їх одержання / О.С. Заїченко, С.А. Воронов, О.М. Шевчук. – Бюл. Промислова власність. – 1997. – № 6. – С. 3.1.147. 5. Заїченко О.С., Воронов С.А., Шевчук О.М. Топохімія гомогенної нуклеації колоїдних частинок міді в присутності поверхнево-активних олігопероксидів // *Доп. НАН України.* – 1999. – № 5. – С. 157–162. 6. Zaichenko O., Shevchuk O., Samaryk Y., Voronov S. The peculiarities of homogeneous nucleation of reactive Cu^0 colloidal particles in the presence of functional oligoperoxides // *J. of Colloid and Interface Sci.* – 2004. – 275. – P. 204–213. 7. Zaichenko A., Voronov S., Shevchuk O., Vasilyev V., Kuzayev A. Kinetic features and molecular weight characteristics of terpolymerization products of the systems based on vinyl acetate and 2-tert-butyl-peroxy-2-methyl-5-hexene-3-yne // *J. Appl. Polym. Chem.* – 1997. – 67. – P. 1061–1066. 8. Раєвська К.А., Мітіна Н.С., Заїченко О.С., Новіков В.П. Синтез пероксидвмісних полімерів гребенеподібної та розгалуженої структур // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2007. – № 590. – С. 397–401.